

TENT COOPERATION TRE Y

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

22 March 2000 (22.03.00)

International application No.

PCT/EP99/05200

Applicant's or agent's file reference

1320/6-PCT

International filing date (day/month/year)

21 July 1999 (21.07.99)

Priority date (day/month/year)

22 July 1998 (22.07.98)

Applicant

KOELLIKER, Robert et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

16 February 2000 (16.02.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

A. Karkachi

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 290/04, 2/22, C08L 55/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/31045</p> <p>(43) 国際公開日 1997年8月28日(28.08.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00458</p> <p>(22) 国際出願日 1997年2月19日(19.02.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/61907 1996年2月23日(23.02.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 荒川化学工業株式会社 (ARAKAWA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区平野町一丁目3番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 井上哲也(INOUE, Tetsuya)[JP/JP] 〒536 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 荒川化学工業株式会社 研究所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (DE, FR, GB).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: AQUEOUS DISPERSION OF CATIONIC PARTICULATE GEL AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 カチオン性微粒子ゲルの水分散液およびその製造法</p> <p>(57) Abstract A process for preparing an aqueous dispersion of a cationic particulate gel by microemulsion-polymerizing an unsaturated monomer M in the presence of a polymer P comprising 30 to 92.5 mole % of nonionic structural units (a), 70 to 7.5 mole % of quaternary ammonium structural units (b) and a specified amount of specified structural units (b₁) having quaternary ammonium groups and polymerizable double bonds; and an aqueous dispersion of a cationic particulate gel prepared by this process.</p>		

(57) 要約

ノニオン性構造単位 a 30 ~ 92.5 モル% と第 4 級アンモニウム基含有構造単位 b 70 ~ 7.5 モル% とを含有してなり、第 4 級アンモニウム基および重合性二重結合を有する特定の構造単位 b₁ を特定量含有する重合体 P の存在下で、不飽和単量体 M をマイクロエマルジョン重合させるカチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造法、および該製造法によってえられるカチオン性微粒子ゲルの水分散液。

情報としての用途のみ

PCT に基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁に PCT 加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UAC	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UC	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

カチオン性微粒子ゲルの水分散液および その製造法

技術分野

- 5 本発明は、カチオン性微粒子ゲルの水分散液およびその製造法に関する。

背景技術

従来、重合体微粒子の代表的な合成方法として、マイクロエマルジョン重合法が知られている。該重合法の一例として、不飽和単量体（油相）を多量の乳化剤の存在
10 下で水相に可溶化させたのち、これを重合させることにより、粒子径が10～100nm程度の重合体微粒子を合成する方法があげられる（Macromol.Chem.Phy.、196巻、441～466頁（1995年）参照）。該重合法でえられた重合体微粒子は、その表面に官能基を導入して種々の機能を付与することができるため、各種用途での実用
15 化が期待されている。

マイクロエマルジョン重合法を用いて粒子径が100nm以下の重合体微粒子の水分散液をえようとするばあいには、前記のように、多量の乳化剤が必要である。したがって、えられる重合体微粒子の水分散液は、かかる多量の乳化剤に起因して、使用時に激しく泡立ったり、該重合体微粒子からえられる皮膜の耐水性が劣るため、要求される性能を必ずしも満足することができない。そこで、
20 これらの欠点を解消するために、高分子型乳化剤の使用
25

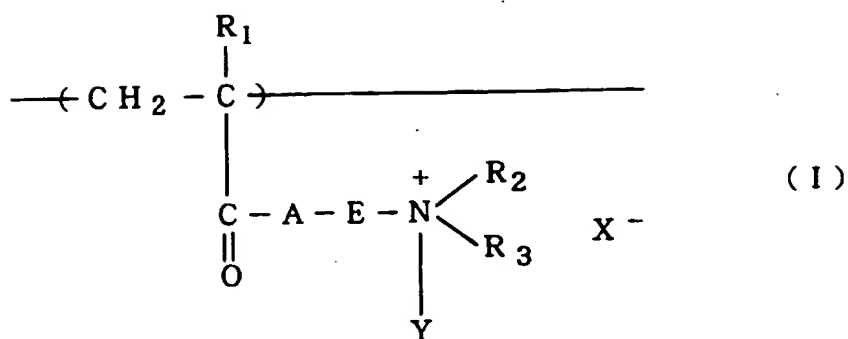
も検討されているが、該高分子型乳化剤の乳化力は低分子型乳化剤よりも小さいため、重合時にエマルジョンが破壊され、凝集物が発生したり、生成重合体微粒子の粒子径が経時的に大きくなり、貯蔵安定性が劣るなどのほかの欠点が生じる。

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、重合安定性、貯蔵安定性、耐水性などにすぐれ、低起泡性の重合体微粒子ゲルの水分散液およびその製造法を提供することを目的とする。

本発明者は、前記従来技術における課題を解決すべく鋭意研究を行なった結果、第4級アンモニウム基を含有する特定のカチオン性重合体が、スチレン、アクリル酸エステルなどの不飽和単量体に対する可溶化作用が大きく、マイクロエマルジョン重合時の安定性などにすぐれることを見出すとともに、前記カチオン性重合体の側鎖に重合性二重結合を導入することにより、該カチオン性重合体が不飽和単量体と重合し、生成微粒子に架橋構造を付与しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づき完成された。

発明の開示

本発明は、ノニオン性構造単位 a 30 ~ 92.5 モル % と第4級アンモニウム基含有構造単位 b 7.0 ~ 7.5 モル % とを含有してなる重合体であって、一般式(1)：



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、A は -O- または -NH-、E は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基
 5 またはヒドロキシ置換アルキレン基、Y はアシルオキシ基もしくは (メタ) アクリロイル基を 1 個有するヒドロキシ置換脂肪族炭化水素残基またはビニル芳香族炭化水素残基、 X^- はハロゲンアニオン、サルフェートアニオン、アルキルサルフェートアニオン、アセテートアニオン、
 10 (メタ) アクリル酸アニオンまたは OH^- を示す) で表される第 4 級アンモニウム基および重合性二重結合を有する、構造単位 b_1 の含有率が、構造単位 b 100 モル % に対して 1 ~ 100 モル % であり、かつ構造単位 a と構造単位 b との合計量 100 モル % に対して 1 モル % 以上
 15 である重合体 P の存在下で、不飽和単量体 M をマイクロエマルジョン重合させることを特徴とするカチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造法に関する。

また本発明は、前記製造法によりえられるカチオン性微粒子ゲルの水分散液に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のカチオン性微粒子ゲルの水分散液およ

びその製造法について詳細に説明する。

本発明では、目的とするカチオン性微粒子ゲルの水分散液をうるためには、ノニオン性構造単位 a と、前記一般式 (I) で表わされる第 4 級アンモニウム基および重合性二重結合を有する構造単位 b_1 を必須成分とする第 4 級アンモニウム基含有構造単位 b とを、それぞれ特定量含有した重合体 P (以下、カチオン性重合体 P という) を用いることが必要とされる。なお、前記構造単位 b は、その全量が構造単位 b_1 であってもよい。前記カチオン性重合体 P は、不飽和単量体 M をマイクロエマルジョン重合させる際に、不飽和単量体 M に対する重合用乳化剤として機能するだけでなく、架橋剤としても機能する。

前記カチオン性重合体 P をうるための構成成分は、該カチオン性重合体 P の分子内に第 4 級アンモニウム基を導入するために必要とされるカチオン性不飽和単量体、カチオン性重合体 P の分子内に第 4 級アンモニウム基および重合性二重結合を導入するために必要とされる重合性二重結合を有する 4 級化剤 (以下、4 級化剤 (I) という) およびカチオン性重合体 P の乳化性を調整するために必要とされるノニオン性不飽和単量体である。また、本発明においては、重合性二重結合を有しない 4 級化剤 (以下、4 級化剤 (II) という) も、前記カチオン性不飽和単量体の 4 級化に用いることができる。該 4 級化剤 (II) は、カチオン性重合体 P の分子内に重合性二重結合を導入するものではないが、該分子内に第 4 級アンモニウム基を導入することができる。

前記カチオン性不飽和単量体としては、たとえば第 3 級アミノ基含有不飽和単量体、該単量体と無機酸または

有機酸との中和塩などがあげられる。

前記第3級アミノ基含有不飽和単量体としては、たとえばN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、
5 ト、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリル
アミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なお、本明細書にお
10 いて、「(メタ)アクリ」とは「アクリ」または「メタクリ」を意味する。

また、前記第3級アミノ基含有不飽和単量体と無機酸または有機酸との中和塩としては、たとえば該単量体と、塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸との塩類、および該単
15 量体と、(メタ)アクリル酸などの有機酸との塩類があげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

カチオン性重合体Pの分子内に第4級アンモニウム基を導入する方法にはとくに限定がなく、各種公知の方法
20 を採用することができる。たとえば、前記第3級アミノ基含有不飽和単量体またはその中和塩を構造単位とする重合体をえたのち、該第3級アミノ基または中和された第3級アンモニウム基を、たとえば以下に例示するような前記4級化剤(I)または4級化剤(II)を用いて4級
25 化すればよい。なお、第3級アミノ基含有不飽和単量体またはその中和塩を、前記4級化剤(II)と反応させて第4級カチオン性不飽和単量体とし、これをそのまま重合させる方法も、もちろん採用することができる。

なお、4級化剤として4級化剤(II)を用いずに4級化剤(I)のみを用いても、もちろん、カチオン性重合体Pの分子内に第4級アンモニウム基を導入することができる。

- 5 カチオン性重合体Pの分子内に重合性二重結合を導入する方法にはとくに限定がなく、各種公知の方法を採用することができる。たとえば、通常、前記第3級アミノ基含有不飽和単量体またはその中和塩を構造単位とする重合体をえたのち、該第3級アミノ基または中和された
10 第3級アンモニウム基を、前記4級化剤(I)を用いて4級化すればよい。

前記4級化剤(I)としては、たとえばグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、p-クロロメチルスチレンなどがあげられ、これらは単独でまたは
15 2種以上を混合して用いることができる。

また、前記4級化剤(II)としては、たとえばメチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エピクロルヒドリン、アルキルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、スルトン、置換ス
20 ルホネート、ラクトンなどの公知の4級化剤などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記カチオン性不飽和単量体と共重合させるノニオン性不飽和単量体にはとくに限定がなく、たとえばアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレー
25

ト、グリシジル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル系モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；酢酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、N-ビニルホルムアミドなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ノニオン性不飽和単量体は、カチオン性重合体Pにおいてノニオン性構造単位aを形成する単量体であるが、これらのなかでは、マイクロエマルジョン重合において、不飽和単量体Mを可溶化しやすいという観点から、スチレン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸エステル系モノマーから選ばれた少なくとも1種がとくに好ましい。

本発明の製造法では、カチオン性重合体Pが、不飽和単量体Mのマイクロエマルジョン重合時に、乳化剤および架橋剤として有効に機能しなければならない、そのためには、該カチオン性重合体Pには、所定量の第4級アンモニウム基（所定量の構造単位 b_1 を含む構造単位b）が導入されていなければならない。

前記カチオン性重合体Pは、該カチオン性重合体Pを不飽和単量体Mに対する乳化剤として十分に作用させ、目的とするカチオン性微粒子ゲルをうるために、ノニオン性構造単位a 30モル%以上、好ましくは65モル%以上、および第4級アンモニウム基含有構造単位b 70モル%以下、好ましくは35モル%以下を含有しており、またカチオン性重合体Pの水溶性を低下させず、該カチオン性重合体Pをマイクロエマルジョン重合時に乳化剤とし

て十分に作用させるために、ノニオン性構造単位 a 92.5 モル % 以下、好ましくは 90 モル % 以下、および第 4 級アンモニウム基含有構造単位 b 7.5 モル % 以上、好ましくは 10 モル % 以上を含有している。

5 カチオン性重合体 P における重合性二重結合の含有率は、カチオン性重合体 P が生成重合体微粒子から遊離せず、かつ生成重合体微粒子に所望の架橋度を付与させるための重要な因子であるが、用途に応じて適宜決定することができる。

10 すなわち、カチオン性重合体 P における構造単位 b₁ の含有率は、生成重合体微粒子の架橋度を十分に高めるために、構造単位 b 100 モル % に対して 1 モル % 以上、好ましくは 20 モル % 以上であり、かつ構造単位 a と構造単位 b との合計量 100 モル % に対して 1 モル % 以上、好ましくは 3 モル % 以上であり、またマイクロエマルジョン重合時に凝集が起こり、分散安定性が良好な重合体微粒子がえられにくくならないようにするために、構造単位 b 100 モル % に対して 100 モル % 以下であり、かつ構造単位 a と構造単位 b との合計量 100 モル % に対して好
15 ましくは 30 モル % 以下である。
20

なお、前記カチオン性重合体 P は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、たとえば（メタ）アクリル酸などのアニオン性不飽和単量体からなるアニオン性構造単位を有していてもよい。

25 カチオン性重合体 P の製造方法にはとくに限定がなく、たとえば水、イソプロピルアルコールなどを用いた溶液重合法などを採用することができる。また、カチオン性不飽和単量体、ノニオン性不飽和単量体などの単量体を

重合反応系に供給する際には、一括添加、分割添加、連続滴下などいずれの方法を用いてもよい。

さらに、カチオン性重合体 P の製造の際には、通常、チッ素ガスなどの不活性ガスの気流下で、重合開始剤、
5 前記単量体および必要に応じて連鎖移動剤を攪拌しながら供給し、60～90℃程度で1～8時間程度共重合を行なえばよい。なお、水溶液重合法では、重合開始剤として、一般的な水溶液重合法に用いられる重合開始剤であればとくに限定がなく、たとえば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩なども用いることができるが、たとえば2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩などの水溶性アゾ系重合開始剤を用いることが好ましい。一方、イソプロピルアルコールなどを用いる溶液重合法では、たとえばアゾイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化物などの油溶性重合開始剤を用いることが好ましい。かかる重合開始剤の使用量は、前記いずれの重合法においても、前記単量体の全量100重量部に対して0.03～5重量部程度であることが好ましい。なお、水溶液重合法では、水溶液中におけるカチオン性不飽和単量体の加水分解を防止するために、あらかじめ重合前にその第3級アミノ基を前記無機酸または有機酸で中和することが好ましい。
25

また、重合反応終了後、水溶液重合法では、分散または可溶化された状態の重合体がえられる。一方、イソプ

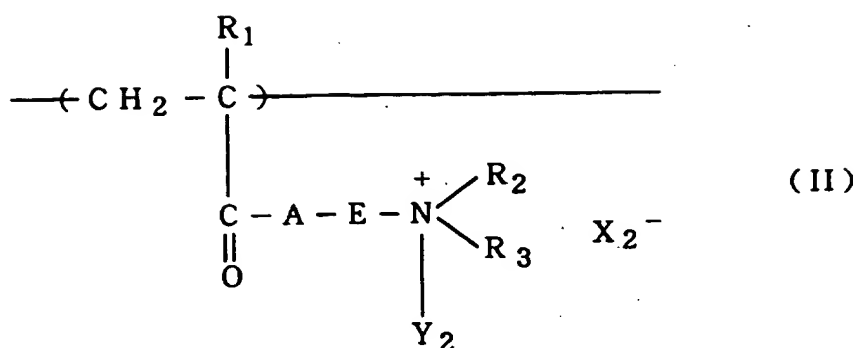
ロピルアルコールなどを用いる溶液重合法では、重合終了後に前記有機酸または無機酸での中和や、前記4級化剤(II)での部分的な4級化反応を行ない、重合体を水に分散または可溶化させればよく、必要に応じて、水蒸気蒸留によって溶剤を留去してもよい。こののち、水に分散または可溶化された状態の前記重合体における第3級アミノ基または中和された第3級アンモニウム基に対し、前記4級化剤(I)および4級化剤(II)を、前記所定量の構造単位が含まれるように反応させることにより、カチオン性重合体Pをうることができる。

なお、重合性二重結合を導入する4級化反応は、酸素ガスまたは空気の雰囲気下で行なうことが好ましく、必要に応じて重合禁止剤を添加してもよい。

かくしてえられるカチオン性重合体Pは、前記したように、特定量の構造単位aと構造単位bとからなり、さらに一般式(I)で表わされる構造単位 b_1 を特定量有するものであり、該構造単位bの全量が構造単位 b_1 であってもよく、構造単位bが構造単位 b_1 以外の構造単位(以下、構造単位 b_2 という)を含有していてもよい。

なお、前記したように、構造単位 b_1 は、4級化剤(I)によって4級化された構造単位であり、構造単位 b_2 は、4級化剤(II)によって4級化された構造単位である。

前記構造単位 b_2 としては、たとえば一般式(II)：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、AおよびEは前記と同じ、 Y_2 は炭素数1～9のアルキル基、ベンジル基、アルキルオキシ基含有ヒドロキシ置換炭化水素残基、フェニル

5 オキシ基含有ヒドロキシ置換炭化水素残基、クロル基含有ヒドロキシ置換炭化水素残基または式：

$\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}(\text{O})_n\text{---Z}$ (式中、Zはスルホネートアニオン、 SO_3H 、 COO^- または COOH 、mは1～8の整数、nは0または1を示す)で表わされる基、 X_2^- は OH^- 、

10 ハロゲンアニオン、サルフェートアニオン、アルキルサルフェートアニオン、アセテートアニオンまたは(メタ)アクリル酸アニオンを示す)で表わされる構造単位などがあげられる。

なお、たとえば、構造単位bが水溶液または水分散液として存在するばあいには、それぞれの対イオンが混在し、対イオンが入替わる可能性があると考えられる。すなわち、本発明においては、カチオン性重合体Pの製造工程のいずれの時点においても、構造単位bの水溶液または水分散液中で対イオンが互いに交換された状態であ

20 ってもよい。

本発明に用いられるカチオン性重合体Pの分子量にはとくに限定がないが、該カチオン性重合体Pの重量平均

分子量が1000～100000程度、好ましくは10000～50000程度であることが望ましい。

5 本発明では、前記のごとくえられたカチオン性重合体Pの存在下で、不飽和単量体Mをマイクロエマルジョン重合させることにより、目的とするカチオン性微粒子ゲルを製造することができる。

前記不飽和単量体Mにはとくに限定がなく、たとえば公知のカチオン性不飽和単量体、ノニオン性不飽和単量体などの少なくとも1種を用いることができる。

10 カチオン性不飽和単量体としては、たとえば前記カチオン性重合体Pの構成成分である第3級アミノ基含有カチオン性不飽和単量体、第4級アンモニウム基含有カチオン性不飽和単量体などを用いることができる。またノニオン性不飽和単量体としては、たとえば前記カチオン性重合体Pの構成成分であるノニオン性不飽和単量体などを用いることができる。

前記不飽和単量体Mのなかでは、カチオン性重合体Pに対して可溶化しやすいという観点から、スチレン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸エステル系モノマーから選ばれた少なくとも1種がとくに好ましい。また、不飽和単量体Mは、カチオン性不飽和単量体などの水溶性の不飽和単量体の量が増加すると、該水溶性の不飽和単量体がカチオン性重合体Pに可溶化されずに、水に可溶化されてしまい、水中での不飽和単量体の重合が起こりやすくなり、その結果、えられるカチオン性微粒子ゲルの水分散液の増粘、ゲル化、粒子の凝集などが起こる傾向があるので、カチオン性不飽和単量体0～30モル%およびノニオン性不飽和単量体100～70モル%からなる

20

25

ことが好ましい。

本発明では、前記カチオン性重合体 P の存在下で、不飽和単量体 M をマイクロエマルジョン重合させることによって、架橋構造を有するカチオン性微粒子ゲルをうるために、該マイクロエマルジョン重合時に、必要に応じて不飽和単量体 M の一部を架橋剤で置換してもよい。

前記架橋剤としては、たとえばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミドなどのビス(メタ)アクリルアミド、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ジビニルなどのジビニルエステル、アリル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンデート、ジビニルベンゼンなどの2官能性単量体；1, 3, 5-トリ(メタ)アクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、トリアリルトリメリテート、N, N-ジアリル(メタ)アクリルアミドなどの3官能性単量体；テトラメチロールエタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラアリルピロメリテート、N, N, N', N'-テトラアリル-1, 4-ジアミノブタン、テトラアリルアミン塩、テトラアリルオキシエタンなどの4官能性単量体などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用

いることができる。

架橋剤の使用量にはとくに限定がないが、該架橋剤の量が、通常不飽和単量体M全量の0～3モル%程度となるように調整することが好ましい。

- 5 前記カチオン性重合体Pと不飽和単量体M（必要に応じてその一部が架橋剤で置換された不飽和単量体M）との割合について、不飽和単量体Mを可溶化することができず、生成カチオン性微粒子ゲルの粒子径が大きくなったり、重合時の安定性が低下してしまうため、凝集物が発生するおそれをなくするためには、カチオン性重合体Pの使用量（固形分換算）が不飽和単量体M 100重量部に対して80重量部以上、好ましくは90重量部以上であることが望ましく、また重合時に増粘してゾル状になつたり、ゲル化を伴うおそれをなくするためには、カチオン性重合体Pの使用量（固形分換算）が不飽和単量体M 100重量部に対して300重量部以下、好ましくは250重量部以下であることが望ましい。
- 10
15

- 前記カチオン性重合体Pの存在下で、不飽和単量体Mおよび必要に応じて架橋剤をマイクロエマルジョン重合させる際には、重合温度、重合時間、重合開始剤、連鎖移動剤、重合媒体などの種々の条件に関する限定はとくになく、通常の乳化重合における条件に基づいて適宜決定すればよい。たとえば、具体的には、条件の多くは前記カチオン性重合体Pの製造条件と同様であればよい。
- 20

- 25 なお、マイクロエマルジョン重合の際には、えられるカチオン性微粒子ゲルの性能を低下させない範囲であれば、低分子界面活性剤や、カゼイン、レシチン、ポリビニルアルコール、アクリルアミド系共重合体などの水溶

性高分子化合物を用いることができる。

前記のごとくえられた本発明のカチオン性微粒子ゲルの水分散液は、通常、固形分含量が10～30重量%、pHが4～6、25℃での粘度が500cP以下の水分散体である。

また、本発明のカチオン性微粒子ゲルの水分散液は、その表面電荷密度（ゼータ電位）が、好ましくは+20mV以上、さらに好ましくは+35mV以上であり、光散乱法による水中における膨潤状態での平均粒子径が、通常300nm以下、好ましくは150nm以下、さらに好ましくは100nm以下の内部架橋された微粒子（カチオン性微粒子ゲル）を含有する水分散体である。

このように、本発明の水分散液では、カチオン性微粒子の内部が架橋しているため、いかなる有機溶剤にも可溶化せず、粒子としての形態を維持することができ、かつすぐれた機械的性質が発現される。また、粒子の表面に第4級アンモニウム基が存在しているため、粒子の表面はプラスに帯電し、電荷密度も高く、等電点も認められない。また、かかる高い表面電荷密度に起因した静電的作用により、機械的安定性もすぐれている。

以下に、本発明のカチオン性微粒子ゲルの水分散液およびその製造法を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

25 実施例 1

(1) カチオン性重合体 P の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス導入管および温度計を備えた反応容器に、スチレン123.7部（重量部、以下

同様) (118.9 モル部)、ブチルメタクリレート 36.3 部 (25.5 モル部)、N, N-ジメチルアミノエチルメタ
クリレート 40 部 (25.5 モル部)、イソプロピルアルコール 100 部および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリ
5 ル 5 部を仕込み、これらを攪拌して均一に混合した。チ
ッ素ガス雰囲気下で、混合物を攪拌しながら 80℃ に昇温
し、6 時間保温して重合を完結させた。これを 60℃ に冷
却し、酢酸 15.3 部 (25.5 モル部) を添加して 30 分間
攪拌したのち、イオン交換水 600 部およびグリシジルメ
10 タクリレート 36.2 部 (25.5 モル部) を添加して空気雰
囲気下で 60℃ に加熱し、3 時間保温して 4 級化反応を行
なった。さらに、イオン交換水で固形分含量が 25 重量 %
となるように調整してカチオン性重合体 P-1 の水溶液
をえた。該水溶液は、pH が 6.3、25℃ での粘度が 250 cP
15 であり、該カチオン性重合体 P-1 の重量平均分子量は
45000 であった。

えられたカチオン性重合体 P-1 中の構造単位 a と構
造単位 b との割合および構造単位 b₁ の含有率を表 1 に
示す。

20 (2) カチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造

前記と同じ反応容器に、前記カチオン性重合体 P-1
の水溶液 400 部およびイオン交換水 490 部を仕込んだの
ち、攪拌しながらブチルアクリレート 100 部を添加して
乳化させた。ついで、これに 2, 2'-アゾビス (2-
25 アミノプロパン) 二塩酸塩の 1 重量 % 水溶液 10 部を添加
し、チッ素ガス雰囲気下で、これらを攪拌しながら 80℃
に昇温し、4 時間保温して重合を完結させ、カチオン性
微粒子ゲルの水分散液をえた。該水分散液は、固形分含

量が20重量%、pHが5.5、25℃での粘度が25cPであり、カチオン性微粒子ゲルの表面電荷密度（ゼータ電位）は+39mV、水中での平均粒子径は65nmであった。

- 5 なお、かかる実施例1ならびに以下の実施例2～6および比較例1～2において、ゼータ電位は、電気泳動光散乱装置（大塚電子（株）製、ELS-800）を用いて測定した電気移動度に基づき、Smoluchowskiの式：

10
$$U = \varepsilon \zeta / 4 \pi \eta$$

（U：電気移動度、 ε ：溶液の誘電率、 ζ ：ゼータ電位、 η ：溶媒の粘度）

- から算出した。また、平均粒子径は、レーザー粒径解析システム（大塚電子（株）製、PAR-111）を用い、
15 光散乱法により測定した。

前記表面電荷密度（ゼータ電位）および平均粒子径、ならびに用いたカチオン性重合体Pの種類およびカチオン性重合体P（固形分換算）と不飽和単量体Mとの割合（P/M（重量比））を表2に示す。

20 実施例 2

（1）カチオン性重合体Pの製造

- 実施例1で用いたものと同じ反応容器に、スチレン123.7部（118.9モル部）、ブチルメタクリレート36.3部（25.5モル部）、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート40部（25.5モル部）、イソプロピルアルコール100部および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル5部を仕込み、これらを攪拌して均一に混合した。チ
25 ッ素ガス雰囲気下で、混合物を攪拌しながら80℃に昇温

し、6時間保温して重合を完結させた。これを60℃に冷却し、ジエチル硫酸11.8部(7.7モル部)を添加して1時間保温し、ついで、これに酢酸10.7部(17.8モル部)を添加して30分間攪拌したのち、イオン交換水600部およびグリシジルメタクリレート25.4部(17.8モル部)を添加して空気雰囲気下で60℃に加熱し、3時間保温して4級化反応を行なった。さらに、イオン交換水で固形分含量が25重量%となるように調整してカチオン性重合体P-2の水溶液をえた。該水溶液は、pHが6.0、25℃での粘度が400cPであり、該カチオン性重合体P-2の重量平均分子量は45000であった。

えられたカチオン性重合体P-2中の構造単位aと構造単位bとの割合および構造単位b₁の含有率を表1に示す。

15 (2) カチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造

前記と同じ反応容器に、前記カチオン性重合体P-2の水溶液400部およびイオン交換水490部を仕込んだのち、攪拌しながら2-エチルヘキシルアクリレート100部を添加して乳化させた。ついで、これに2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の1重量%水溶液10部を添加し、チッ素ガス雰囲気下で、これらを攪拌しながら80℃に昇温し、4時間保温して重合を完結させ、カチオン性微粒子ゲルの水分散液をえた。該水分散液は、固形分含量が20重量%、pHが5.4、25℃での粘度が21cPであり、カチオン性微粒子ゲルのゼータ電位は+38mV、水中での平均粒子径は71nmであった。

前記表面電荷密度(ゼータ電位)および平均粒子径、ならびに用いたカチオン性重合体Pの種類およびカチオ

ン性重合体 P（固形分換算）と不飽和単量体 M との割合（P / M（重量比））を表 2 に示す。

実施例 3

（１）カチオン性重合体 P の製造

5 実施例 1 で用いたものと同じ反応容器に、スチレン 123.7 部（118.9 モル部）、ブチルメタクリレート 36.3 部（25.5 モル部）、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 40 部（25.5 モル部）、イソプロピルアルコール 100 部および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル
10 ル 5 部を仕込み、これらを攪拌して均一に混合した。チッ素ガス雰囲気下で、混合物を攪拌しながら 80℃ に昇温し、6 時間保温して重合を完結させた。これを 60℃ に冷却し、酢酸 15.3 部（25.5 モル部）を添加して 30 分間攪拌したのち、イオン交換水 600 部およびエピクロルヒ
15 ドリン 16.5 部（17.8 モル部）、グリシジルメタクリレート 10.9 部（7.7 モル部）を添加して空気雰囲気下で 60℃ に加熱し、3 時間保温して 4 級化反応を行なった。さらに、イオン交換水で固形分含量が 25 重量% となるように調整してカチオン性重合体 P-3 の水溶液をえた。該
20 水溶液は、pH が 6.1、25℃ での粘度が 150 cP であり、該カチオン性重合体 P-3 の重量平均分子量は 45000 であった。

えられたカチオン性重合体 P-3 中の構造単位 a と構造単位 b との割合および構造単位 b₁ の含有率を表 1 に
25 示す。

（２）カチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造

前記と同じ反応容器に、前記カチオン性重合体 P-3 の水溶液 400 部およびイオン交換水 490 部を仕込んだの

ち、攪拌しながらスチレン100部を添加して乳化させた。
ついで、これに2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパ
ン)二塩酸塩の1重量%水溶液10部を添加し、チッ素ガ
ス雰囲気下で、これらを攪拌しながら80℃に昇温し、4
5 時間保温して重合を完結させ、カチオン性微粒子ゲルの
水分散液をえた。該水分散液は、固形分含量が20重量%、
pHが5.6、25℃での粘度が15cPであり、カチオン性
微粒子ゲルのゼータ電位は+40mV、水中での平均粒
子径は54nmであった。

- 10 前記表面電荷密度(ゼータ電位)および平均粒子径、
ならびに用いたカチオン性重合体Pの種類およびカチオ
ン性重合体P(固形分換算)と不飽和単量体Mとの割合
(P/M(重量比))を表2に示す。

実施例 4

- 15 (1) カチオン性重合体Pの製造

実施例1で用いたものと同じ反応容器に、スチレン121.
4部(116.7モル部)、N, N-ジメチルアミノエチル
メタクリレート78.6部(50モル部)、イソプロピルア
ルコール100部および重合開始剤としてアゾイソブチロ
20 ニトリル5部を仕込み、これらを攪拌して均一に混合し
た。チッ素ガス雰囲気下で、混合物を攪拌しながら80℃
に昇温し6時間保温して重合を完結させた。これを60℃
に冷却し、酢酸30部(50モル部)を添加して30分間攪
拌したのち、イオン交換水600部およびグリシジルメタ
25 クリレート71.1部(50モル部)を添加して空気雰囲気
下で60℃に加熱し、3時間保温して4級化反応を行なっ
た。さらに、イオン交換水で固形分含量が25重量%とな
るように調整してカチオン性重合体P-4の水溶液をえ

た。該水溶液は、pHが6.3、25℃での粘度が200cPであり、該カチオン性重合体P-4の重量平均分子量は42000であった。

えられたカチオン性重合体P-4中の構造単位aと構造単位bとの割合および構造単位b₁の含有率を表1に示す。

(2) カチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造

前記と同じ反応容器に、前記カチオン性重合体P-4の水溶液200部およびイオン交換水410部を仕込んだのち、攪拌しながらブチルアクリレート50部を添加して乳化させた。ついで、これに2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の1重量%水溶液5部を添加し、チッ素ガス雰囲気下で、これらを攪拌しながら80℃に昇温し、4時間保温して重合を完結させ、カチオン性微粒子ゲルの水分散液をえた。該水分散液は、固形分含量が15重量%、pHが5.5、25℃での粘度が450cPであり、カチオン性微粒子ゲルのゼータ電位は+45mV、水中での平均粒子径は98nmであった。

前記表面電荷密度(ゼータ電位)および平均粒子径、ならびに用いたカチオン性重合体Pの種類およびカチオン性重合体P(固形分換算)と不飽和単量体Mとの割合(P/M(重量比))を表2に示す。

実施例5

実施例1で用いたものと同じ反応容器に、前記カチオン性重合体P-3の水溶液400部およびイオン交換水540部を仕込んだのち、攪拌しながらメタクリル酸メチル50部を添加して乳化させた。ついで、これに2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の1重量%水溶

液 10 部を添加し、チッ素ガス雰囲気下で、これらを攪拌しながら 80℃ に昇温し、4 時間保温して重合を完結させ、カチオン性微粒子ゲルの水分散液をえた。該水分散液は、固形分含量が 15 重量%、pH が 5.8、25℃ での粘度が 23 cP
5 であり、カチオン性微粒子ゲルのゼータ電位は +42 mV、水中での平均粒子径は 54 nm であった。

前記表面電荷密度（ゼータ電位）および平均粒子径、ならびに用いたカチオン性重合体 P の種類およびカチオン性重合体 P（固形分換算）と不飽和単量体 M との割合
10 （P / M（重量比））を表 2 に示す。

実施例 6

（1）カチオン性重合体 P の製造

実施例 1 で用いたものと同じ反応容器に、スチレン 123.7 部（118.9 モル部）、ブチルメタクリレート 36.3 部
15 （25.5 モル部）、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 40 部（25.5 モル部）、イソプロピルアルコール 100 部および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 5 部を仕込み、これらを攪拌して均一に混合した。チッ素ガス雰囲気下で、混合物を攪拌しながら 80℃ に昇温
20 し、6 時間保温して重合を完結させた。これを 60℃ に冷却し、ジエチル硫酸 19.6 部（12.7 モル部）を添加して 1 時間保温し、ついで、これにイオン交換水 600 部を添加して 30 分間攪拌したのち、グリシジルメタクリレート 18.1 部（12.7 モル部）を添加して空気雰囲気下で 60
25℃ に加熱し、3 時間保温して 4 級化反応を行なって水溶液をえた。この水溶液の pH は 8.5 であった。この水溶液に酢酸 7.6 部（12.7 モル部）を添加し、さらにイオン交換水で固形分含量が 25 重量% となるように調整して

カチオン性重合体 P-5 の水溶液をえた。該水溶液は、
pH が 6.0、25℃での粘度が 420 cP であり、該カチオン性重合体 P-5 の重量平均分子量は 45000 であった。

えられたカチオン性重合体 P-5 中の構造単位 a と構造単位 b との割合および構造単位 b₁ の含有率を表 1 に示す。

(2) カチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造

前記と同じ反応容器に、前記カチオン性重合体 P-5 の水溶液 400 部およびイオン交換水 490 部を仕込んだのち、攪拌しながらスチレン 100 部を添加して乳化させた。ついで、これに 2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の 1 重量% 水溶液 10 部を添加し、チッ素ガス雰囲気下で、これらを攪拌しながら 80℃に昇温し、4 時間保温して重合を完結させ、カチオン性微粒子ゲルの水分散液をえた。該水分散液は、固形分含量が 20 重量%、pH が 4.9、25℃での粘度が 15 cP であり、カチオン性微粒子ゲルのゼーター電位は +41 mV、水中での平均粒子径は 60 nm であった。

前記表面電荷密度(ゼーター電位)および平均粒子径、ならびに用いたカチオン性重合体 P の種類およびカチオン性重合体 P (固形分換算) と不飽和単量体 M との割合(P/M (重量比)) を表 2 に示す。

比較例 1

(1) カチオン性重合体の製造

実施例 1 で用いたものと同じ反応容器に、スチレン 123.7 部(118.9 モル部)、ブチルメタクリレート 36.3 部(25.5 モル部)、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 40 部(25.5 モル部)、イソプロピルアルコー

ル 100 部および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 5 部を仕込み、これらを攪拌して均一に混合した。チッ素ガス雰囲気下で、混合物を攪拌しながら 80℃ に昇温し、6 時間保温して重合を完結させた。これを 60℃ に冷却し、酢酸 15.3 部 (25.5 モル部) を添加して 30 分間攪拌したのち、イオン交換水 600 部を加えて溶解させた。さらに、イオン交換水で固形分含量が 25 重量% となるように調整してカチオン性重合体 P' - 1 の水溶液をえた。該水溶液は、pH が 5.9、25℃ での粘度が 90 cP であり、
5 該カチオン性重合体 P' - 1 の重量平均分子量は 45000 であった。

えられたカチオン性重合体 P' - 1 中の構造単位 a と構造単位 b との割合および構造単位 b₁ の含有率を表 1 に示す。

15 (2) カチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造

前記と同じ反応容器に、前記カチオン性重合体 P' - 1 の水溶液 400 部およびイオン交換水 500 部を仕込んだのち、攪拌しながらブチルアクリレート 100 部を添加して乳化させた。ついで、これに 2, 2 - アゾビス (2 - アミノプロパン) 二塩酸塩の 1 重量% 水溶液 10 部を添加し、チッ素ガス雰囲気下で、これらを攪拌しながら 80℃ に昇温し、4 時間保温して重合を完結させ、カチオン性微粒子ゲルの水分散液をえた。該水分散液は、固形分含量が 20 重量%、pH が 5.4、25℃ での粘度が 20 cP で
20 あった。また、該水分散液には 2 次凝集物が多く存在し、粒子径分布が大であり、カチオン性微粒子ゲルの水中での平均粒子径は 350 nm であった。またカチオン性微粒子ゲルのゼータ電位は -29 mV であった。

前記表面電荷密度（ゼーター電位）および平均粒子径、ならびに用いたカチオン性重合体 P' の種類およびカチオン性重合体 P'（固形分換算）と不飽和単量体 M との割合（P' / M（重量比））を表 2 に示す。

5 比較例 2

実施例 1 で用いたものと同じ反応容器に、第 4 級アンモニウム塩型のカチオン性乳化剤（竹本油脂（株）製、商品名：パイオニン B-2211、有効成分：75 重量％）104 部、1-ペンタノール 40 部およびイオン交換水 660
10 部を仕込み、酢酸で pH を 5.5 に調整したのち、攪拌しながらブチルアクリレート 44 部およびジビニルベンゼン（純度 55 重量％）0.8 部を添加して乳化させた。ついで、これに 2, 2-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩の 1 重量％水溶液 10 部を添加し、チッ素ガス雰囲気下
15 で、これらを攪拌しながら 80℃ に昇温し、4 時間保温して重合を完結させ、カチオン性微粒子ゲルの水分散液をえた。該水分散液は、固形分含量が 15 重量％、pH が 5.5、25℃での粘度 35 cP あり、カチオン性微粒子ゲルのゼーター電位は +36 mV、水中での平均粒子径は 25 nm
20 であった。

前記表面電荷密度（ゼーター電位）および平均粒子径を表 2 に示す。

つぎに、実施例 1～6 および比較例 1～2 でえられたカチオン性微粒子ゲルの水分散液の特性として、貯蔵安定性、起泡性および耐水性を以下の方法にしたがって調
25 べた。その結果を表 2 に示す。

（1）貯蔵安定性

カチオン性微粒子ゲルの水分散液を 25℃で 1 カ月間放

置したのち、該水分散液の状態を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

(評価基準)

○：沈殿が生じておらず、まったく変化がない。

5 △：少し沈殿が生じている。

×：明らかに沈殿が生じている。

(2) 起泡性

カチオン性微粒子ゲルの水分散液を、5重量%濃度となるように脱イオン水で希釈して希釈液を調製した。この希釈液を用い、JIS K 3362に記載した方法に準拠し、生じた泡の高さ(mm)を測定した。

(3) 耐水性

カチオン性微粒子ゲルの水分散液をガラス板上に塗布し、100℃で乾燥させて厚さ約100μmの皮膜を形成させたのち、この皮膜の上に水滴を落とし、これを指で擦って表面のベタツキの有無を調べ、以下の評価基準に基づいて評価した。

(評価基準)

○：ベタツキがまったくない。

20 △：少しベタツキがある。

×：かなりベタツキがある。

表 1

カチオン性重合体の種類	構造単位 a と構造単位 b との割合 (a/b (モル比))	構造単位 b ₁ の含有率 (モル%)	
		構造単位 b 100 モル% に対して	構造単位 a と構造単位 b との 合計量 100 モル% に対して
P 1	85/15	100	15
P 2	85/15	70	10.5
P 3	85/15	30	4.5
P 4	70/30	100	30
P 5	85/15	50	7.5
P - 1	85/15	0	0

表 2

実施例 番号	カチオン性 重合体の 種類	カチオン性重合体 ／不飽和単量体 (重量比)	カチオン性微粒子ゲルの 物 性		カチオン性微粒子ゲルの 水分散液の特性		
			ゼータ電位 (mV)	平均粒子径 (nm)	貯蔵安定性 (25℃、 1カ月間)	起泡性 (泡の高さ (mm))	耐水性
1	P 1	100/100	+39	65	○	31	○
2	P 2	100/100	+38	71	○	29	○
3	P 3	100/100	+40	54	○	33	○
4	P 4	100/100	+45	98	○	24	○
5	P 3	200/100	+42	54	○	30	○
6	P 5	100/100	+41	60	○	35	○
比較例 1	P 1	100/100	+29	350 (2次凝集)	×	28	○
	—	—	+36	25	○	95	×

表 2 に示された結果から、実施例 1 ～ 6 でえられたカチオン性微粒子ゲルの水分散液は、いずれも貯蔵安定性にすぐれ、泡の高さが 30 mm 程度であり、起泡性が低く、また耐水性にもすぐれたものであることがわかる。

5

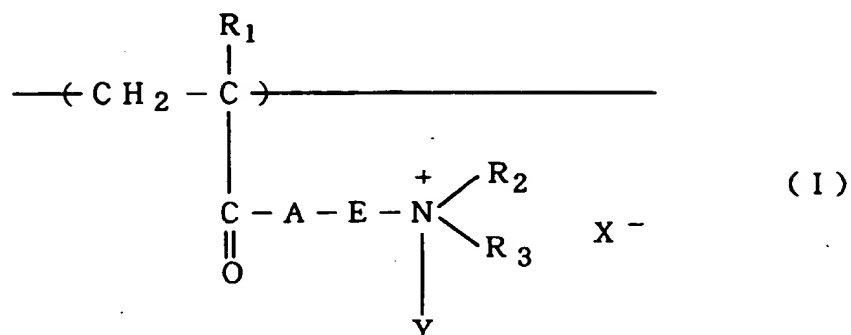
産業上の利用可能性

本発明の製造法によれば、重合安定性、貯蔵安定性、耐水性などにすぐれ、低起泡性のカチオン性微粒子ゲルの水分散液を容易に提供することができる。

10 本発明のカチオン性微粒子ゲルの水分散液は、たとえば製紙用薬品、廃水処理用薬品、帯電防止剤、イオン交換樹脂、塗料、抗菌剤、吸着剤、繊維処理剤、媒染剤などの用途に適用することができる。また、該カチオン性微粒子ゲルの水分散液から水を除去してえられるカチオン性微粒子ゲル自体も同様の有用性がある。

請求の範囲

1. ノニオン性構造単位 a 30 ~ 92.5 モル% と第 4 級アンモニウム基含有構造単位 b 7.0 ~ 7.5 モル% とを含有してなる重合体であって、一般式 (I) :



- (式中、 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、A は $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ 、E は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基またはヒドロキシ置換アルキレン基、Y はアリルオキシ基もしくは (メタ) アクリロイル基を 1 個有するヒドロキシ置換脂肪族炭化水素残基またはビニル芳香族炭化水素残基、 X^- はハロゲンアニオン、サルフェートアニオン、アルキルサルフェートアニオン、アセテートアニオン、(メタ) アクリル酸アニオンまたは OH^- を示す)
- で表わされる、第 4 級アンモニウム基および重合性二重結合を有する構造単位 b_1 の含有率が、構造単位 b 100 モル% に対して 1 ~ 100 モル% であり、かつ構造単位 a と構造単位 b との合計量 100 モル% に対して 1 モル% 以上である重合体 P の存在下で、不飽和単量体 M をマイクロエマルジョン重合させることを特徴とするカチオン性微粒子ゲルの水分散液の製造法。

2. 重合体 P のノニオン性構造単位 a を形成するノニオン性不飽和単量体がスチレン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸エステル系モノマーから選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項記載の水分散液の製造法。
3. 重合体 P の重量平均分子量が 1000 ~ 100000 である請求の範囲第 1 項記載の水分散液の製造法。
4. 重合体 P における構造単位 b_1 の含有率が構造単位 b 100 モル % に対して 20 ~ 100 モル % である請求の範囲第 1 項記載の水分散液の製造法。
5. 重合体 P における構造単位 b_1 の含有率が構造単位 a と構造単位 b との合計量 100 モル % に対して 3 ~ 30 モル % である請求の範囲第 1 項記載の水分散液の製造法。
6. 重合体 P を不飽和単量体 M 100 重量部に対して 80 ~ 300 重量部用いる請求の範囲第 1 項記載の水分散液の製造法。
7. 重合体 P を不飽和単量体 M 100 重量部に対して 90 ~ 250 重量部用いる請求の範囲第 6 項記載の水分散液の製造法。
8. 不飽和単量体 M がスチレン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸エステル系モノマーから選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項記載の水分散液の製造法。
9. カチオン性微粒子ゲルの表面電荷密度（ゼータ電位）が +20 mV 以上である請求の範囲第 1 項記載の水分散液の製造法。
10. カチオン性微粒子ゲルの水中での平均粒子径が 300 nm

以下である請求の範囲第1項記載の水分散液の製造法。

11. 請求の範囲第1項記載の製造法によってえられるカチオン性微粒子ゲルの水分散液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C08F290/04, C08F2/22, C08L55/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C08F290/04, C08F2/22, C08L55/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-263805, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), October 26, 1990 (26. 10. 90), Claims 1 to 4; page 2, lower left column, line 15 to page 4, upper right column, line 19 (Family: none)	1 - 11
A	JP, 61-159412, A (Kuraray Co., Ltd.), July 19, 1986 (19. 07. 86), Claim 1 (Family: none)	1 - 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 24, 1997 (24. 04. 97)

Date of mailing of the international search report

May 7, 1997 (07. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ C08F290/04 C08F 2/22 C08L 55/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ C08F290/04 C08F 2/22 C08L 55/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. 2-263805, A (東洋インキ製造株式会社) 26. 10月. 1990 (26. 10. 90), 特許請求の範囲第1~4項, 第2頁左下欄15行~第4頁右上欄19行 (ファミリーなし)	1~11
A	JP. 61-159412, A (株式会社クラレ) 19. 7月. 1986 (19. 07. 86), 特許請求の範囲第1項 (ファミリーなし)	1~11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に異議を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24. 04. 97	国際調査報告の発送日 07. 05. 97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 川上 美秀 電話番号 03-3581-1101 内線 4J 7824	

M.H

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁷ : C08F 2/22, 291/00		A1	(11) International Publication Number: WO 00/05275
			(43) International Publication Date: 3 February 2000 (03.02.00)
(21) International Application Number: PCT/EP99/05200 (22) International Filing Date: 21 July 1999 (21.07.99) (30) Priority Data: 198 33 062.6 22 July 1998 (22.07.98) DE (71) Applicant (for all designated States except US): ELOTEX AG [CH/CH]; Industriestrasse 17a, CH-6203 Sempach Station (CH). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): <u>KOELLIKER</u> , Robert [CH/CH]; Unterhofstrasse 14, CH-6208 Oberkirch (CH). <u>WILLIMANN</u> Hongli [CH/CH]; Burgstrasse 2, CH-5634 Merenschwand (CH). (74) Agents: HAGEMANN, Heinrich et al.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D-81630 München (DE).		(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.	
(54) Title: REDISPERSIBLE POWDER AND ITS AQUEOUS DISPERSION, PREPARATION PROCESS AND USE			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a redispersible powder obtainable by (co)polymerization, using a polymer with cationic functionality in an aqueous medium, optionally accompanied by the use of conventional additives, the polymer with cationic functionality being obtained by (co)polymerization in an aqueous medium of olefinically unsaturated (co)monomers, wherein at least one (co)monomer has a cationic functionality, further (co)monomers are added and polymerization takes place in the presence of suitable initiators, and by drying the aqueous dispersion obtained, the (co)polymerizate having one or more reactive groups. According to another embodiment, the polymer with cationic functionality is formed in situ in the presence of a seed. According to another embodiment, the process is controlled in such a way that a (co)polymerizate particle with heterogeneous morphology is formed. The invention also relates to the aqueous dispersions, a process for the preparation of the redispersible powder and the use thereof.</p>			

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon			PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL./EP 99/05200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/22 C08F291/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 758 658 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 19 February 1997 (1997-02-19) ----	
A	EP 0 522 791 A (ROHM AND HAAS CO.) 13 January 1993 (1993-01-13) -----	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1999

Date of mailing of the international search report

24/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

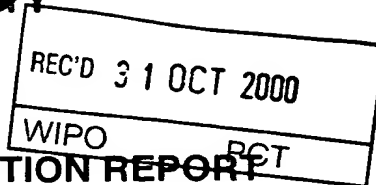
PCT/EP 99/05200

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 758658	A	19-02-1997	JP	9286807 A	04-11-1997
EP 522791	A	13-01-1993	US	5403894 A	04-04-1995
			AT	135019 T	15-03-1996
			AU	657965 B	30-03-1995
			AU	1869392 A	14-01-1993
			CA	2073154 A	12-01-1993
			CN	1068337 A, B	27-01-1993
			DE	69208754 D	11-04-1996
			DE	69208754 T	19-09-1996
			ES	2086657 T	01-07-1996
			FI	923192 A	12-01-1993
			HK	160996 A	06-09-1996
			HU	214105 B	29-12-1997
			IL	102469 A	30-03-1995
			JP	5194681 A	03-08-1993
			MX	9204036 A	01-01-1993
			NZ	243439 A	26-10-1994
			PL	171898 B	30-06-1997
			SK	217092 A	08-02-1995

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)



15

Applicant's or agent's file reference Pat 1320/6-PCT		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/05200	International filing date (day/month/year) 21/07/1999	Priority date (day/month/year) 22/07/1998	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F2/22			
Applicant ELOTEX AG et al.			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.



2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 16/02/2000	Date of completion of this report 27.10.2000
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer Krail. G Telephone No. +49 89 2399 8302 

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP99/05200

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*substitute sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

Description, pages:

1-23 as originally filed

Claims, No.:

1-35 as originally filed

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-35
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	1-35
	No:	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-35
	No:	Claims	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP99/05200

2. Citations and explanations

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/EP99/05200

Re item V

Relevant prior art is represented by the following documents that are acknowledged in the application:

D1: EP 286 008 A

D2: Derwent WPI abstract of JP 55-104 955 A

The citations disclose aqueous dispersions of polymers comprising monomers derived from olefinic cationic monomers and having functional groups.

E.g. D1, claim 7; example 1 MAPTAC (as in example 2 of the application) plus hydroxyethylmethacrylate

D2 e.g. the cationisable dimethylamino ethylmethacrylate ester of maleic acid.

The aqueous dispersions are used as such according to D1 for impregnating substrates, according to D2 the dispersions are mixed with cement compositions; i.e. the polymers are not isolated.

Thus, the powders as claimed are novel (Art. 33(2) PCT) .

Since there were no indications that powders obtained from the said dispersion might be redispersible, inventive step is to be acknowledged (Art. 33(3) PCT).

Industrial applicability (Art 33(4) PCT) is given.

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 1320/6-PCT	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP 99/ 05200	International filing date (day/month/year) 21/07/1999	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 22/07/1998
Applicant ELOTEX AG et. al.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the International search was carried out on the basis of the International application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the International search was carried out on the basis of a translation of the International application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the International application, the International search was carried out on the basis of the sequence listing :

☐ contained in the International application in written form.

☐ filed together with the International application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the International application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box II).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this International search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No.

☐ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

☐ None of the figures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/05200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/22 C08F291/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 758 658 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 19 February 1997 (1997-02-19)	
A	EP 0 522 791 A (ROHM AND HAAS CO.) 13 January 1993 (1993-01-13)	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1999

Date of mailing of the international search report

24/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05200

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 758658	A	19-02-1997	JP 9286807 A	04-11-1997
EP 522791	A	13-01-1993	US 5403894 A	04-04-1995
			AT 135019 T	15-03-1996
			AU 657965 B	30-03-1995
			AU 1869392 A	14-01-1993
			CA 2073154 A	12-01-1993
			CN 1068337 A,B	27-01-1993
			DE 69208754 D	11-04-1996
			DE 69208754 T	19-09-1996
			ES 2086657 T	01-07-1996
			FI 923192 A	12-01-1993
			HK 160996 A	06-09-1996
			HU 214105 B	29-12-1997
			IL 102469 A	30-03-1995
			JP 5194681 A	03-08-1993
			MX 9204036 A	01-01-1993
			NZ 243439 A	26-10-1994
			PL 171898 B	30-06-1997
			SK 217092 A	08-02-1995